

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PATENT  
81864.0033

Express Mail Label No. EV 324 112 336 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Chikara ISHIZAKA et al.

Serial No: Not assigned

Filed: March 11, 2004

For: Method for Manufacturing R-T-B System Rare  
Earth Permanent Magnet

Art Unit: Not assigned

Examiner: Not assigned

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop PATENT APPLICATION  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

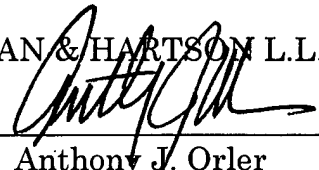
Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2003-092890 which was filed March 28, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: March 11, 2004

By:   
Anthony J. Orler  
Registration No. 41,232  
Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900  
Los Angeles, California 90071  
Telephone: 213-337-6700  
Facsimile: 213-337-6701

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-092890  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-092890]

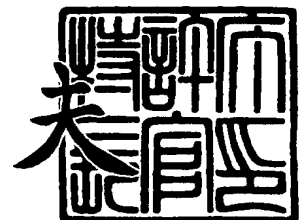
出願人 TDK株式会社  
Applicant(s):



2003年10月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04918

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 石坂 力

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 西澤 剛一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 日▲高▼ 徹也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 福野 亮

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
イ株式会社内

【氏名】 内田 信也

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100100077

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 R-T-B系永久磁石及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R_2T_{14}B$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、

前記主相よりRを多く含む粒界相とを含む焼結体からなり、

前記 $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物が存在することを特徴とするR-T-B系永久磁石。

【請求項2】 前記生成物は、板状又は針状であることを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系永久磁石。

【請求項3】 前記焼結体中に含まれる酸素量が2000ppm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のR-T-B系永久磁石。

【請求項4】  $R_2T_{14}B$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上、TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、前記主相よりRを多く含む粒界相とを含む焼結体からなり、

前記 $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物が存在するR-T-B系永久磁石の製造方法であって、

$R_2T_{14}B$ 相を主体としZrを含むR-T-B合金、及び前記R-T-B合金よりもRを多く含むR及びTを主体とするR-T合金を作製する工程と、

前記R-T-B合金からなる粉末及び前記R-T合金からなる粉末との混合物を得る工程と、

前記混合物からなる所定形状の成形体を作製する工程と、

前記成形体を焼結する工程とを備え、

前記焼結する工程において前記 $R_2T_{14}B$ 相内に前記生成物を生成させることを特徴とするR-T-B系永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、R（RはYを含む希土類元素の1種又は2種以上）、T（TはFe又はFe及びCoを必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）及びB（ホウ素）を主成分とする磁気特性に優れたR-T-B系永久磁石及びその製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

希土類永久磁石の中でもR-T-B系永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々増大している。R-T-B系永久磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われており、例えば、特開平1-219143号公報では、R-T-B系永久磁石に0.02～0.5at%のCuを添加することにより、磁気特性の向上と熱処理条件を改善する報告がなされている。しかしながら、高性能磁石に要求されるような高磁気特性、具体的には高い保磁力（HcJ）及び残留磁束密度（Br）を得るには不十分であった。

ここで、焼結で得られるR-T-B系永久磁石の磁気特性は焼結温度に依存するところがある一方、工業的生産規模においては焼結炉内の全域で加熱温度を均一にすることは困難である。したがって、R-T-B系永久磁石において、焼結温度が変動しても所望する磁気特性を得ることが要求される。ここで、所望する磁気特性を得ることのできる温度範囲を焼結温度幅ということにする。

**【0003】**

R-T-B系永久磁石をさらに高性能化するためには、合金中の酸素量を低下させることが必要である。しかし、合金中の酸素量を低下させると焼結工程において異常粒成長が起こりやすく、角形比が低下する。合金中の酸素が形成している酸化物が結晶粒の成長を抑制しているためである。

そこで磁気特性を向上する手段として、Cuを含有するR-T-B系永久磁石に新たな元素を添加する方法が検討されている。特開2000-234151号公報では、高い保磁力及び残留磁束密度を得るために、Zr及び／又はCrを添加する報告がなされている。

同様に特開 2002-75717 号公報では、Co、Al、Cu、さらに Zr、Nb 又は Hf を含有する R-T-B 系永久磁石中に微細な ZrB 化合物、NbB 化合物又は HfB 化合物（以下、M-B 化合物）を均一に分散して析出させることにより、焼結過程における粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅を改善する報告がなされている。

#### 【0004】

##### 【特許文献 1】

特開平 1-219143 号公報（第 1 頁）

##### 【特許文献 2】

特開 2000-234151 号公報（第 1 頁）

##### 【特許文献 3】

特開 2002-75717 号公報（第 1 頁）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

特開 2002-75717 号公報によれば、M-B 化合物を分散・析出することによって焼結温度幅が拡大されている。しかるに、特開 2002-75717 号公報に開示される実施例 3-1 では焼結温度幅が 20℃程度であり、量産炉などで高磁気特性を得るには、さらに焼結温度幅を広げることが望ましい。また十分広い焼結温度幅を得るためには、Zr 添加量を増やすことが有効であるが、それによって残留磁束密度は低下し、本来目的とする高特性は得られない。

そこで本発明は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できる R-T-B 系永久磁石を提供することを目的とする。また本発明は、そのような R-T-B 系永久磁石を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる目的のもと、本発明者等は特定の形態で Zr を含む R-T-B 系永久磁石により、前記課題を解決することを知見するに到った。より具体的には、R-T-B 系永久磁石の主相を構成する  $R_2T_{14}B$  相内に Zr に富む生成物が存在し



ている場合に、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅を改善できる。

すなわち本発明は、 $R_2T_{14}B$ 相（ただし、 $R$ は $Y$ を含む希土類元素の1種又は2種以上、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ を必須とする1種又は2種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相より $R$ を多く含む粒界相とを含む焼結体からなり、 $R_2T_{14}B$ 相内に $Zr$ に富む生成物が存在することを特徴とする $R-T-B$ 系永久磁石である。

本発明の $R-T-B$ 系永久磁石において、 $Zr$ に富む生成物は、板状又は針状の形態を有している。また、本発明の $R-T-B$ 系永久磁石は、焼結体中に含まれる酸素量が2000ppm以下であることが望ましい。

#### 【0007】

上記本発明による $R-T-B$ 系永久磁石は、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とし $Zr$ を含む $R-T-B$ 合金、及び $R-T-B$ 合金よりも $R$ を多く含む $R$ 及び $T$ を主体とする $R-T$ 合金を作製する工程と、 $R-T-B$ 合金からなる粉末及び $R-T$ 合金からなる粉末との混合物を得る工程と、この混合物からなる所定形状の成形体を作製する工程と、この成形体を焼結する工程とを備えた $R-T-B$ 系永久磁石の製造方法により得ることができる。この製造方法において、 $R_2T_{14}B$ 相内に $Zr$ に富む生成物を焼結工程において生成させることが重要である。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

##### <組織>

本発明によって得られる $R-T-B$ 系永久磁石は、よく知られているように、 $R_2T_{14}B$ 相（ $R$ は $Y$ を含む希土類元素の1種又は2種以上、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ を必須とする遷移金属元素の1種又は2種以上）からなる主相と、この主相より $R$ を多く含む粒界相とを少なくとも含んでいる。本発明は、この $R_2T_{14}B$ 相内に $Zr$ に富む生成物が存在していることを特徴としており、この生成物が存在している $R-T-B$ 系永久磁石は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ広い焼結温度幅を得ることができる。この生成物は、 $R_2T_{14}B$ 相内に存在していることが必要であるが、全ての $R_2T_{14}B$ 相内に存在

することを要件とするものでない。また、この生成物は粒界相に存在していても良い。ただし、粒界相にのみ  $Zr$  に富む生成物が存在している場合には、本発明の効果を享受することはできない。

#### 【0009】

$R-T-B$ 系永久磁石において、 $R_2T_{14}B$ 相内に生成物を形成する添加元素として、従来、 $Ti$  が知られている（例えばJ. Appl. Phys. 69 (1991) 6055）。本発明者等は  $Zr$  及び  $Ti$  を添加することによって  $R_2T_{14}B$ 相内に生成物を形成すると、焼結温度幅の拡大に有効であるとの知見を得た。しかし、 $Zr$  は焼結温度幅拡大の効果を十分に発揮する添加量においても磁気特性、具体的には残留磁束密度の低下をほとんど起こすことがないのに対し、 $Ti$  の場合は残留磁束密度の低下が著しく、実施上好ましくないことが明らかとなった。以上のように、生成物の組成を  $Zr$  に富む組成とすることにより、残留磁束密度の低下を殆ど起こすことなく、高特性の永久磁石が、広い焼結温度幅において安定して製造することが可能となる。

#### 【0010】

$Zr$  に富む生成物を  $R_2T_{14}B$ 相内に存在させるためには、製法上のいくつかの要件があることを本発明者は確認した。本発明による  $R-T-B$ 系永久磁石の製造方法の一連の工程については後述するとして、ここでは、 $Zr$  に富む生成物が  $R_2T_{14}B$ 相内に存在するための要件について説明する。

$R-T-B$ 系永久磁石の製造方法としては、所望する組成と一致する単一の合金を出発原料とする方法（以下、単一法という）と、異なる組成を有する複数の合金を出発原料とする方法（以下、混合法という）の二つが存在する。混合法は、典型的には、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする合金（低  $R$  合金）と、低  $R$  合金より  $R$  を多く含む合金（高  $R$  合金）とを出発原料とする。

#### 【0011】

本発明者は、低  $R$  合金及び高  $R$  合金のいずれかに  $Zr$  を含有させて  $R-T-B$ 系永久磁石を得た。その結果、低  $R$  合金に  $Zr$  を含有させて作製した  $R-T-B$ 系永久磁石で  $Zr$  に富む生成物が  $R_2T_{14}B$ 相内に存在することを確認する一方、高  $R$  合金に  $Zr$  を含有させた場合には  $Zr$  に富む生成物が  $R_2T_{14}B$ 相内に存

在しないことを確認した。

#### 【0012】

また、低R合金にZrを含有させた場合であっても、低R合金の段階でZrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に存在していると、焼結後においては焼結組織中の三重点にあるRリッチ相（粒界相）にZrに富む生成物が存在するものの、 $R_2T_{14}B$ 相内にはZrに富む生成物を確認することができなかった。したがって、R-T-B系永久磁石のZrに富む生成物を存在させるためには、原料合金の段階で $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物を存在させないことが重要である。

#### 【0013】

そのためには、原料合金の製造方法に配慮する必要がある。低R合金をストリップキャスト法で作製する場合には、冷却ロールの周速を制御する必要がある。冷却ロールの周速が遅い場合には、 $\alpha-Fe$ の析出を招くとともに、Zrに富む生成物が低R合金の $R_2T_{14}B$ 相内に生成される。本発明者等の検討によると、冷却ロールの周速が $1.0 \sim 1.8 \text{ m/s}$ の範囲にあれば、Zrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に存在しない低R合金を得ることができ、かつこの低R合金を用いることにより高い磁気特性のR-T-B系永久磁石を得ることができる。

#### 【0014】

また、Zrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に存在しない低R合金を得ても、これに熱処理を加え、それを原料合金として用いることは、本発明にとって望ましくない。低R合金の組織を改変するような温度域（およそ $700^\circ\text{C}$ 以上）で熱処理を加えることにより、低R合金の $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物が生成されてしまうからである。

#### 【0015】

##### <化学組成>

次に、本発明によるR-T-B系永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は焼結後における化学組成をいう。

#### 【0016】

本発明のR-T-B系永久磁石は、希土類元素（R）を $25 \sim 35 \text{ wt\%}$ 含有する。

ここで、希土類元素は、Yを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb及びLu)の1種又は2種以上である。希土類元素の量が25wt%未満であると、R-T-B系永久磁石の主相となる $R_2T_{14}B$ 相の生成が十分ではなく軟磁性を持つ $\alpha-Fe$ などが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、希土類元素が35wt%を超えると主相である $R_2T_{14}B$ 相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。また希土類元素が酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効なRリッチ相が減少し、保磁力の低下を招く。したがって、希土類元素の量は25~35wt%とする。望ましい希土類元素の量は28~33wt%、さらに望ましい希土類元素の量は29~32wt%である。

Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素としての主成分をNdとすることが好ましい。またDyは $R_2T_{14}B$ 相の異方性磁界を増加させ、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素としてNd及びDyを選択し、Nd及びDyの合計を25~33wt%とすることが望ましい。そして、この範囲において、Dyの量は0.1~8wt%が望ましい。Dyは、残留磁束密度及び保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy量を0.1~3.5wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDy量を3.5~8wt%とすることが望ましい。

#### 【0017】

また、本発明のR-T-B系永久磁石は、ホウ素(B)を0.5~4.5wt%含有する。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが4.5wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を4.5wt%とする。望ましいBの量は0.5~1.5wt%、さらに望ましいBの量は0.8~1.2wt%である。

#### 【0018】

本発明のR-T-B系永久磁石は、Al及びCuの1種又は2種を0.02~0.5wt%の範囲で含有することができる。この範囲でAl及びCuの1種又は2種を含有させることにより、得られる永久磁石の高保磁力化、高耐食性化、

温度特性の改善が可能となる。Al を添加する場合において、望ましい Al の量は 0.03 ~ 0.3 wt %、さらに望ましい Al の量は 0.05 ~ 0.25 wt % である。また、Cu を添加する場合において、望ましい Cu の量は 0.15 wt % 以下（0 を含まず）、さらに望ましい Cu の量は 0.03 ~ 0.08 wt % である。

#### 【0019】

本発明の R-T-B 系永久磁石は、 $R_2T_{14}B$  相内に Zr に富む生成物を生成させるために、Zr を 0.03 ~ 0.25 wt % 含有することが望ましい。Zr は R-T-B 系永久磁石の磁気特性向上を図るために酸素含有量を低減する際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zr は酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。Zr の望ましい量は 0.05 ~ 0.2 wt %、さらに望ましい量は 0.1 ~ 0.15 wt % である。

#### 【0020】

本発明の R-T-B 系永久磁石は、その酸素量を 2000 ppm 以下とする。酸素量が多いと非磁性成分である酸化物相が増大して、磁気特性を低下させる。そこで本発明では、焼結体中に含まれる酸素量を、2000 ppm 以下、望ましくは 1500 ppm 以下、さらに望ましくは 1000 ppm 以下とする。ただし、単純に酸素量を低下させたのでは、粒成長抑制効果を有していた酸化物相が減少し、焼結時に十分な密度上昇を得る過程で粒成長が容易に起こる。そこで、本発明では Zr を所定量添加する。

#### 【0021】

本発明の R-T-B 系永久磁石は、Co を 4 wt % 以下（0 を含まず）、望ましくは 0.1 ~ 1.0 wt %、さらに望ましくは 0.3 ~ 0.7 wt % 含有する。Co は Fe と同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性向上に効果がある。

#### 【0022】

##### <製造方法>

次に、本発明による R-T-B 系永久磁石の好適な製造方法について説明する

。

本実施の形態では、 $R_2T_{14}B$ 相を主体とする合金（低R合金）と、低R合金よりRを多く含む合金（高R合金）とを用いて本発明にかかるR-T-B系永久磁石を製造する方法について示す。

#### 【0023】

はじめに、真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中でストリップキャストリングすることにより、低R合金及び高R合金を得る。ここで、前述したように、得られたストリップ、特に低R合金ストリップには、Zrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に生成しないように配慮する必要がある。具体的には、冷却ロールの周速を1.0～1.8 m/sの範囲とする。望ましい冷却ロールの周速は1.2～1.5 m/sである。

Zrに富む生成物が存在しない $R_2T_{14}B$ 相を有する低R合金を得てから後述する焼結工程までの間、当該生成物を $R_2T_{14}B$ 相内に生成させない、つまり当該 $R_2T_{14}B$ 相の形態を維持させることが本発明にとって重要である。例えば、水素粉碎から始まる粉碎工程の前に低R合金に700℃以上に保持する熱処理を行なうことは避けることが望ましい。この点については、後述する第1実施例にてさらに言及する。

本実施の形態で特徴的な事項は、Zrを低R合金から添加するという点である。これは、＜組織＞の欄で説明したように、Zrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に生じていない低R合金からZrを添加することにより、R-T-B系永久磁石の $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物を存在させることができるからである。低R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。また、高R合金には、希土類元素、Fe、Co及びBの他に、Cu及びAlを含有させることができる。

#### 【0024】

低R合金及び高R合金が作製された後、これらの原料合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、原料合金を、それぞれ粒径数百μm程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なう

ことが望ましい。粗粉碎性を向上させるために、水素を吸蔵させた後、粗粉碎を行なうことが効果的である。

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎は、主にジェットミルが用いられ、粒径数百  $\mu\text{m}$  程度の粗粉碎粉末が、平均粒径  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  になるまで行われる。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（例えば窒素ガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

#### 【0025】

微粉碎工程において低 R 合金及び高 R 合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低 R 合金粉末及び高 R 合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低 R 合金粉末及び高 R 合金粉末の混合比率は、重量比で  $80:20 \sim 97:3$  程度とすればよい。低 R 合金及び高 R 合金を一緒に粉碎する場合の混合比率も同様である。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の添加剤を  $0.01 \sim 0.3 \text{ wt} \%$  程度添加することにより、成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

次いで、低 R 合金粉末及び高 R 合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、 $12.0 \sim 17.0 \text{ kOe}$  の磁場中で、 $0.7 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$  前後の圧力で行なえばよい。

#### 【0026】

磁場中成形後、その成形体を真空又は不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 5$  時間程度焼結すればよい。本発明において、この焼結工程において  $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$  相内に  $\text{Zr}$  に富む生成物を生成させる。低 R 合金の段階で存在していない  $\text{Zr}$  に富む生成物が焼結後に生成されるメカニズムは明らかでないが、低 R 合金の段階で  $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$  相内に固溶していた  $\text{Zr}$  が焼結工程中に  $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$  相内に析出する可能性がある。

焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を 2 段に分けて行なう場合には、 $800$

℃近傍、600℃近傍での所定時間の保持が有効である。800℃近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600℃近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を1段で行なう場合には、600℃近傍の時効処理を施すとよい。

#### 【0027】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### <第1実施例>

下記の製造工程により、R-T-B系永久磁石を製造した。

##### 1) 原料合金

ストリップキャスト法により、表1に示す組成、厚さの原料合金（ストリップ）を作製した。ロール周速を、低R合金は1.5m/sとし、高R合金は0.6m/sとした。ただし、表1の比較例3にかかる低R合金については、ロール周速を0.6m/sとした。なお、表1の実施例1にかかる低R合金には $R_2T_{14}B$ 相内にZrに富む生成物（以下、相内生成物）が確認されなかったのに対し、比較例3にかかる低R合金ではZrに富む生成物が $R_2T_{14}B$ 相内に存在することが確認された。

#### 【0028】

##### 2) 水素粉碎工程

室温にて水素を吸蔵させた後、Ar雰囲気中で600℃×1時間の脱水素を行なう、水素粉碎処理を行なった。

高磁気特性を得るべく、本実験では焼結体酸素量を2000ppm以下に抑えるために、水素粉碎（粉碎処理後の回収）から焼結（焼結炉に投入する）までの各工程の雰囲気を、100ppm未満の酸素濃度に抑えてある。

#### 【0029】

##### 3) 混合・粉碎工程

通常、粗粉碎と微粉碎による2段粉碎を行っているが、本実施例では粗粉碎工程を省いている。

微粉碎を行なう前に粉碎助剤としてステアリン酸亜鉛を0.05wt%添加し、表1に示す実施例1、比較例1、比較例2及び比較例3の組合せで低R合金と



高 R 合金とをナウターミキサーで 3 0 分間混合した。なお、低 R 合金と高 R 合金との混合比率は、9 0 : 1 0 である。

その後、ジェットミルにて平均粒径 4 . 8 ~ 5 . 1  $\mu$  m まで微粉碎を行なった。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 4) 成形工程

得られた微粉末を 1 5 . 0 k O e の磁場中で 1 . 2 t / c m<sup>2</sup> の圧力で成形を行い、成形体を得た。

#### 【 0 0 3 1 】

##### 5) 焼結、時効工程

この成形体を真空中において 1 0 1 0 ~ 1 1 5 0 ° C で 4 時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に 8 0 0 ° C × 1 時間と 5 5 0 ° C × 2 . 5 時間（ともに A r 雰囲気中）の 2 段時効処理を施した。

#### 【 0 0 3 2 】

【表 1】

		Nd	Pr	Dy	Co	Cu	Al	B	M(Zr,Ti)	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Fe	板厚
実施例 1	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0~0.22(Zr)	—	—	bal.	250~340 $\mu$ m
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.	530 $\mu$ m
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0~0.20(Zr)	670	300	bal.	—
比較例 1	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0~0.22(Ti)	—	—	bal.	250~340 $\mu$ m
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.	530 $\mu$ m
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0~0.20(Ti)	780	320	bal.	—
比較例 2	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	—	—	—	bal.	310 $\mu$ m
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	0.5	0~2.0(Zr)	—	—	bal.	470~550 $\mu$ m
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0~0.20(Zr)	920	350	bal.	—
比較例 3	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0~0.22(Zr)	—	—	bal.	470~550 $\mu$ m
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.	530 $\mu$ m
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0~0.20(Zr)	630	290	bal.	—

(wt%, ただし O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>はppm)

【0033】

得られたR-T-B系永久磁石についてB-Hトレーサにより磁気特性を測定

した。その結果を表 2 及び図 1 ～図 3 に示す。なお、表 2 及び図 1 ～図 3 において、 $B_r$  は残留磁束密度、 $H_{cJ}$  は保磁力を示す。また、角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) は磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第 2 象限における角張の度合いを表す。なお  $H_k$  は、磁気ヒステリシスループの第 2 象限において、磁束密度が残留磁束密度の 9 0 % になるときの外部磁界強度である。表 2 及び図 1 ～図 3 において、相内生成物が確認されたものに○を、確認されなかったものに×を付してある。相内生成物の確認は、TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JEM-3010)) による観察に基づいている。観察試料はイオンミリング法により作製し、 $R_2T_{14}B$  相の C 面を観察した。なお、得られた焼結体の化学組成は表 1 の「焼結体組成」の欄に示してある。また、比較例 3 には相内生成物は確認されなかったものの、粒界相に  $Zr$  に富む生成物が確認された。

【0 0 3 4】

【表 2】

	添加M元素	M添加量 [wt%]	相内 生成物有無	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk/HcJ [%]
参考例	—	0	×	14.03	12.92	51.7
実施例1	Zr	0.02	○	13.94	13.29	81.8
		0.03		13.97	13.39	96.5
		0.05		13.96	13.56	97.5
		0.10		13.95	13.62	96.3
		0.20		13.86	13.75	96.3
比較例1	Ti	0.03	○	13.95	13.00	85.0
		0.05		13.90	12.85	98.2
		0.10		13.81	12.85	98.2
		0.15		13.75	13.08	97.9
		0.20		13.67	13.31	97.6
比較例2	Zr	0.05	×	13.99	13.56	63.0
		0.10		13.90	13.43	85.2
		0.20		13.73	13.36	96.6
比較例3	Zr	0	×	14.05	12.34	53.5
		0.05		13.98	12.58	73.3
		0.10		13.92	12.64	88.3
		0.20		13.78	12.67	96.6

## 【0035】

表2及び図3より、相内生成物が確認されたR-T-B系永久磁石（実施例1、比較例1）においては、異常な粒成長が抑制されており、少量のM（Zr、Ti）によって角形比（Hk/HcJ）が改善されることがわかる。ただし、MとしてTiを選択した場合には、残留磁束密度（Br）の低下が著しい。また、相内生成物が確認されなかったR-T-B系永久磁石（比較例2、比較例3）においても、0.2wt%と多量のM（Zr）によって角形比（Hk/HcJ）は向上するが、やはり残留磁束密度（Br）の低下が大きい。以上のように、相内生成物の確認されたR-T-B系永久磁石は、残留磁束密度（Br）の低下を抑制しつつ、高い角形比（Hk/HcJ）を得ることができる。

なお、低R合金の段階でR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相内にZrに富む生成物が確認されている

比較例 3 の R-T-B 系永久磁石に相内生成物が存在しない理由は以下のとおりと推測される。低 R 合金の段階で  $R_2T_{14}B$  相内に生成された  $Zr$  に富む生成物は非常に大きく成長している。この生成物は水素粉碎処理によっても体積膨張を起こさないと推定され、そのために水素粉碎時に  $R_2T_{14}B$  相と当該生成物の界面で割れが生じているものと解される。この状態で粉碎工程に供されると、当該生成物は  $R_2T_{14}B$  相と分離される結果、当該生成物は  $R_2T_{14}B$  相内に含まれることなく  $R_2T_{14}B$  相と独立に存在する。したがって、比較例 3 による R-T-B 系永久磁石は、焼結過程を経ても、その粒界相にのみ  $Zr$  に富む生成物が存在するようになるものと考えられる。

#### 【0036】

実施例 1 による  $Zr$  量が 0.10 wt % の R-T-B 系永久磁石について上記と同様にして TEM による観察を行った。観察結果を図 4～図 6 に示す。なお、図 4 は  $Zr$  量が 0.10 wt % の試料の TEM 像、図 5 は当該試料に存在する生成物及び  $R_2T_{14}B$  相の EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: エネルギー分散型分光法) プロファイル、図 6 は当該試料の TEM 高分解能像である。

図 4 に示すように、 $R_2T_{14}B$  相内に、軸比の大きな相内生成物が確認できる。この生成物は、板状又は針状の形態を有している。なお、図 4 は試料の断面を観察したものであるから、相内生成物が板状であるか針状であるかを特定することは困難である。他の試料の観察結果及び図 6 をも考慮すると、相内生成物は数 100 nm の長さ、数 nm～15 nm の幅を有している。この相内生成物の詳細な化学組成は不明確であるが、図 5 より、少なくとも  $Zr$  に富むことが確認できる。また、他の試料の観察結果では、軸比の大きな相内生成物の他に、図 7 及び図 8 に示すように、不定形、円形の相内生成物を観察することもできる。なお、実施例 1 においては 20 個の結晶粒 ( $R_2T_{14}B$  相) を観察した結果、その内 6 個の結晶粒に相内生成物が観察できた。それに対して、比較例 2 では 20 個の結晶粒 ( $R_2T_{14}B$  相) 全てで相内生成物は観察されなかった。

#### 【0037】

図 9 は、実施例 1 の  $Zr$  量が 0.10 wt % の試料 (図 9 (a))、比較例 2

の Zr 量が 0.10 wt % の試料 (図 9 (b)) の EPMA (Electron Probe Micro Analyzer: 電子線マイクロアナライザ) による Zr マッピング結果 (下段) と同一視野の組成像を示している。TEM による観察結果と同様に、図 9 (a) から、実施例 1 は、Zr に富む  $R_2T_{14}B$  相が存在すること、及び粒界相にも Zr が存在することがわかる。これに対して、図 9 (b) から、比較例 2 には Zr に富む  $R_2T_{14}B$  相は確認されず、Zr は粒界相のみに存在している。

#### 【0038】

##### < 第 2 実施例 >

焼結体組成の添加元素 M (Zr, Ti) 量を 0.10 wt % とした試料について焼結温度 1010 ~ 1090 °C の範囲で行なった以外は第 1 実施例と同様にして R-T-B 系永久磁石を得た。得られた R-T-B 系永久磁石について第 1 実施例と同様にして磁気特性を測定した。その結果を表 3 に示すとともに焼結温度に対する磁気特性の変化を図 10 ~ 図 12 に示す。また、各焼結温度における磁気特性を残留磁束密度 ( $B_r$ ) に対する角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) としてプロットしたものを図 11 に示す。

#### 【0039】

【表 3】

	添加M元素	M添加方法	M添加量 [wt%]	相内 生成物有無	焼結温度 [°C]	Br [kG]	HcJ [kOe]	Hk/HcJ [%]
参考例	—	—	0	×	1010 1030 1050 1070 1090	13.85 13.91 13.93 14.03 14.01	11.87 12.22 13.25 12.92 12.13	84.2 85.6 88.7 51.7 39.1
実施例2	Zr	低R合金	0.1	○	1010 1030 1050 1070 1090	13.81 13.92 13.93 13.95 13.90	12.56 13.26 13.52 13.62 13.42	86.3 96.1 97.0 96.3 96.0
比較例4	Ti	低R合金	0.1	○	1010 1030 1050 1070 1090	13.74 13.74 13.75 13.76 13.71	12.13 13.05 13.18 13.08 12.68	88.4 95.3 96.2 97.9 91.3
比較例5	Zr	高R合金	0.1	×	1010 1030 1050 1070 1090	13.84 13.85 13.87 13.90 13.75	12.24 12.34 13.20 13.18 12.56	86.3 88.7 91.5 90.1 75.3

## 【0040】

以上の結果より、MとしてZrを添加することにより相内生成物が認められた場合に、広い焼結温度範囲で高磁気特性が安定して得られることがわかる。具体的には、本発明による実施例2では、1030～1090℃の焼結温度範囲において、13.9kG以上の残留磁束密度（Br）、13.0kOe以上の保磁力

( $H_c J$ ) 及び 95% 以上の角形比 ( $H_k / H_c J$ ) を得ることができる。M として Ti を添加すると残留磁束密度 ( $B_r$ ) が低下し (比較例 4)、また相内生成物が存在しない場合には角形比 ( $H_k / H_c J$ ) が悪く、焼結温度幅も狭い (比較例 5)。

#### 【0041】

##### < 第 3 実施例 >

4 種の低 R 合金、2 種の高 R 合金をストリップキャスト法により作製し、表 4 に示す組合せによって 4 種類の R-T-B 系永久磁石を得た。なお、低 R 合金と高 R 合金の混合比率は 90 : 10 である。表 4 に示す低 R 合金と高 R 合金を第 1 実施例と同様に水素粉碎した。水素粉碎処理後、0.05 wt % のオレイン酸ブチルを添加し、低 R 合金及び高 R 合金を表 4 に示す組合せによりナウターミキサーで 30 分混合した。その後ジェットミルにて平均粒径  $4.1 \mu m$  に微粉碎した。得られた微粉末を第 1 実施例と同様の条件で磁場中成形後、 $1010 \sim 1090^\circ C$  で 4 時間焼結を行った後、 $800^\circ C$  で 1 時間と  $550^\circ C$  で 2.5 時間の 2 段階時効処理を行った。得られた焼結体の組成、酸素量、窒素量を表 4 に、また磁気特性を表 5 に示す。

#### 【0042】



【表 4】

		Nd	Pr	Dy	Co	Cu	Al	B	Zr	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Fe
試料A	低R合金	23.6	6.0	0.3	—	0.05	0.23	1.1	0.09	—	—	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.
	焼結体組成	25.0	5.3	0.3	0.5	0.05	0.23	1.0	0.08	980	380	bal.
試料B	低R合金	23.0	5.7	0.4	—	0.05	0.18	1.1	0.12	—	—	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.
	焼結体組成	24.8	5.1	0.4	0.5	0.05	0.19	1.0	0.11	720	440	bal.
試料C	低R合金	22.5	6.2	0.4	—	0.05	0.23	1.1	0.20	—	—	bal.
	高R合金	40.6	—	—	5.0	0.05	0.23	—	—	—	—	bal.
	焼結体組成	24.3	5.6	0.4	0.5	0.05	0.23	1.0	0.18	870	420	bal.
試料D	低R合金	22.7	5.9	1.3	—	0.05	0.23	1.1	0.20	—	—	bal.
	高R合金	30.3	—	10.0	5.0	0.05	0.15	—	—	—	—	bal.
	焼結体組成	23.5	5.3	2.2	0.5	0.05	0.22	1.0	0.18	680	390	bal.

(wt%, ただし O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>はppm)

## 【0043】

表5に示すように、試料Aにおいては、1030～1070℃の温度範囲において14.0kG以上の残留磁束密度(B<sub>r</sub>)、13.0kOe以上の保磁力(H<sub>cJ</sub>)及び95%以上の角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>cJ</sub>)を得ることができる。

試料Aに比べてNd含有量の低い試料B及び試料Cにおいては、1030～1090℃の温度範囲において14.0kG以上の残留磁束密度(B<sub>r</sub>)、13.5kOe以上の保磁力(H<sub>c</sub>J)及び95%以上の角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>c</sub>J)を得ることができる。

試料Aに比べてD<sub>y</sub>量の多い試料Dにおいては、1030～1070℃の温度範囲において13.5kG以上の残留磁束密度(B<sub>r</sub>)、15.5kOe以上の保磁力(H<sub>c</sub>J)及び95%以上の角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>c</sub>J)を得ることができる。

#### 【0044】

【表5】

	焼結温度 [°C]	Br [kG]	H <sub>c</sub> J [kOe]	H <sub>k</sub> /H <sub>c</sub> J [%]
試料A	1010	14.05	11.13	88.6
	1030	14.06	14.61	95.0
	1050	14.14	14.61	97.0
	1070	14.14	13.45	95.2
	1090	14.22	4.26	44.0
試料B	1010	14.03	11.85	88.0
	1030	14.10	14.67	95.6
	1050	14.13	14.71	96.4
	1070	14.15	14.35	97.5
	1090	14.08	13.52	96.0
試料C	1010	13.98	12.81	87.3
	1030	14.07	14.67	95.3
	1050	14.08	14.72	96.1
	1070	14.08	14.70	98.2
	1090	14.08	14.61	97.9
試料D	1010	13.90	14.31	95.6
	1030	13.90	16.07	97.8
	1050	13.90	16.18	97.9
	1070	13.91	16.22	97.8
	1090	13.92	15.83	72.1

#### 【0045】

また、1050℃で焼結した試料をTEMによる観察を行った結果、全ての試料で、相内生成物が観察された。

以上の結果より、相内生成物が存在する場合、高い磁気特性を40℃以上の広

い焼結温度幅で安定して得ることができる。

【0046】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ40℃以上の広い焼結温度幅を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1、比較例1、比較例2及び比較例3で得られたR-T-B系永久磁石のM( $Z_r$ ,  $T_i$ )量と残留磁束密度( $B_r$ )との関係を示すグラフである。

【図2】 実施例1、比較例1、比較例2及び比較例3で得られたR-T-B系永久磁石のM( $Z_r$ ,  $T_i$ )量と保磁力( $H_cJ$ )との関係を示すグラフである。

【図3】 実施例1、比較例1、比較例2及び比較例3で得られたR-T-B系永久磁石のM( $Z_r$ ,  $T_i$ )量と角形比( $H_k/H_cJ$ )との関係を示すグラフである。

【図4】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料のTEM像である。

【図5】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料に存在する生成物(a)及び $R_2T_{14}B$ 相(b)のEDSプロファイルである。

【図6】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料のTEM高分解能像である。

【図7】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料のTEM像である。

【図8】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料のTEM像である。

【図9】 実施例1の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料(a)、比較例2の $Z_r$ 量が0.10wt%の試料(b)のEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)による $Z_r$ マッピング結果(下段)と同一視野の組成像(上段)を示している。

【図10】 第2実施例における焼結温度と残留磁束密度( $B_r$ )の関係を示すグラフである。

【図11】 第2実施例における焼結温度と保磁力( $H_cJ$ )の関係を示す

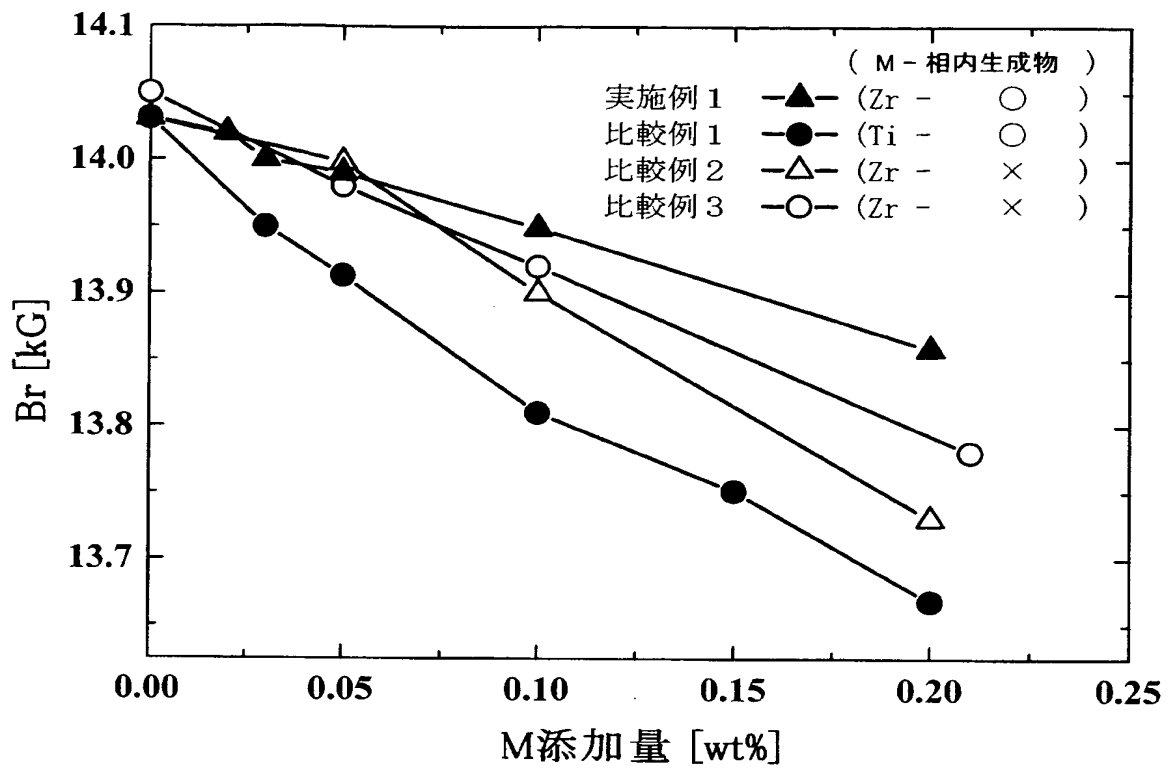
グラフである。

【図 1 2】 第 2 実施例における焼結温度と角形比 ( $H_k/H_c J$ ) の関係を示すグラフである。

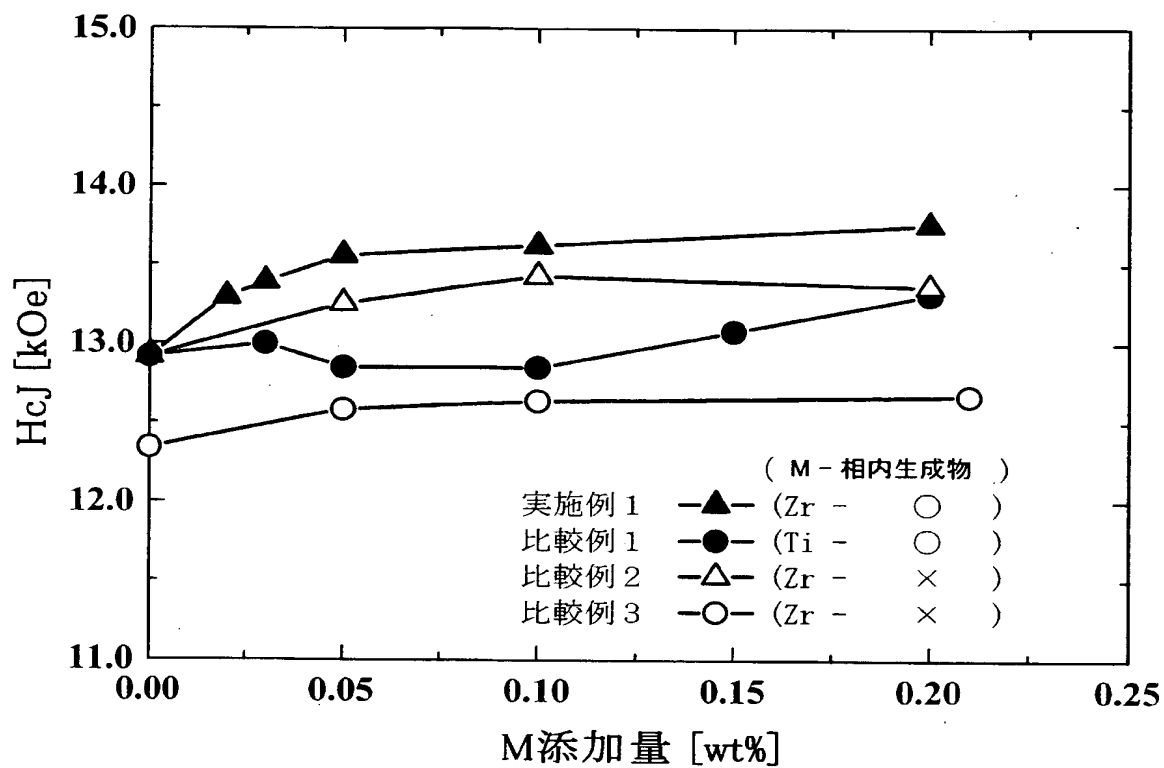
【図 1 3】 第 2 実施例において、各焼結温度における残留磁束密度 ( $B_r$ ) と角形比 ( $H_k/H_c J$ ) を対応させたグラフである。

【書類名】 図面

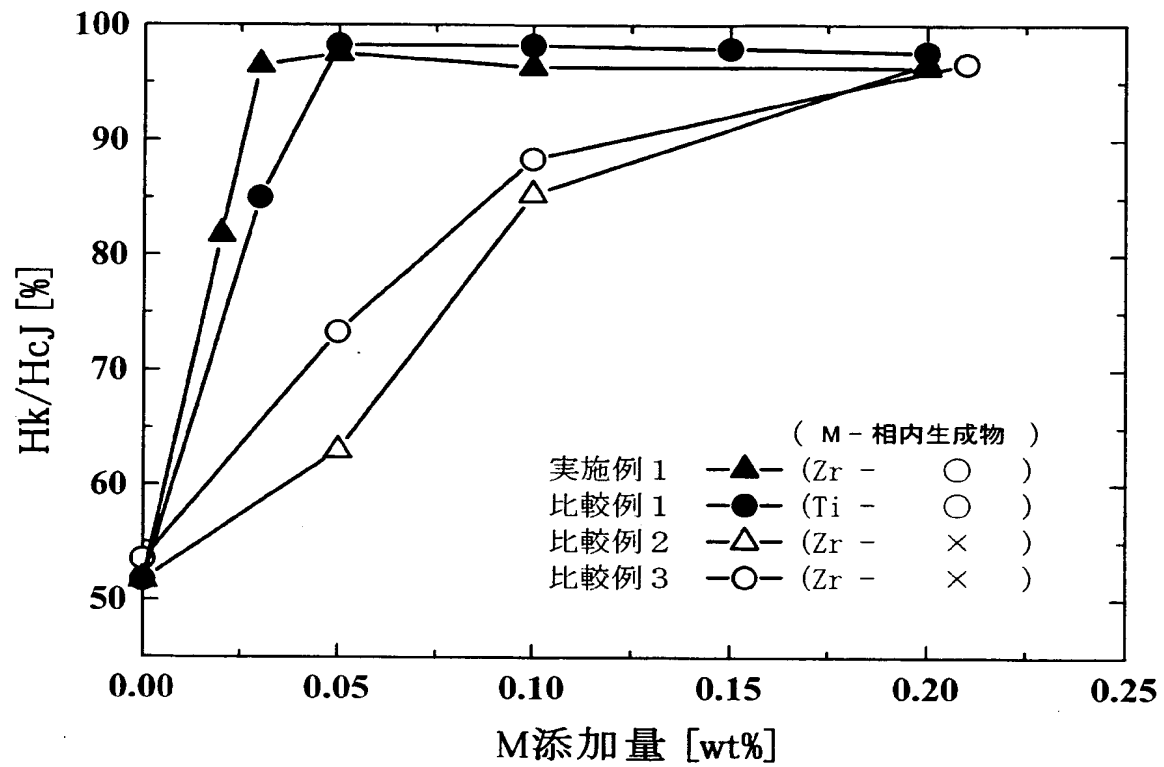
【図 1】



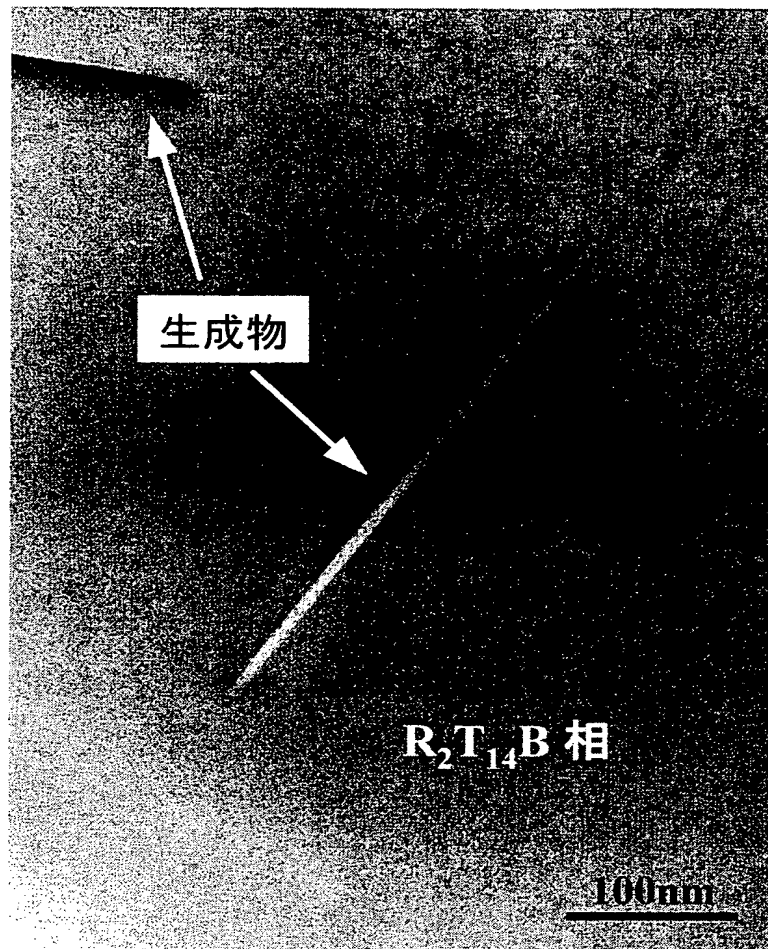
【図 2】



【図 3】



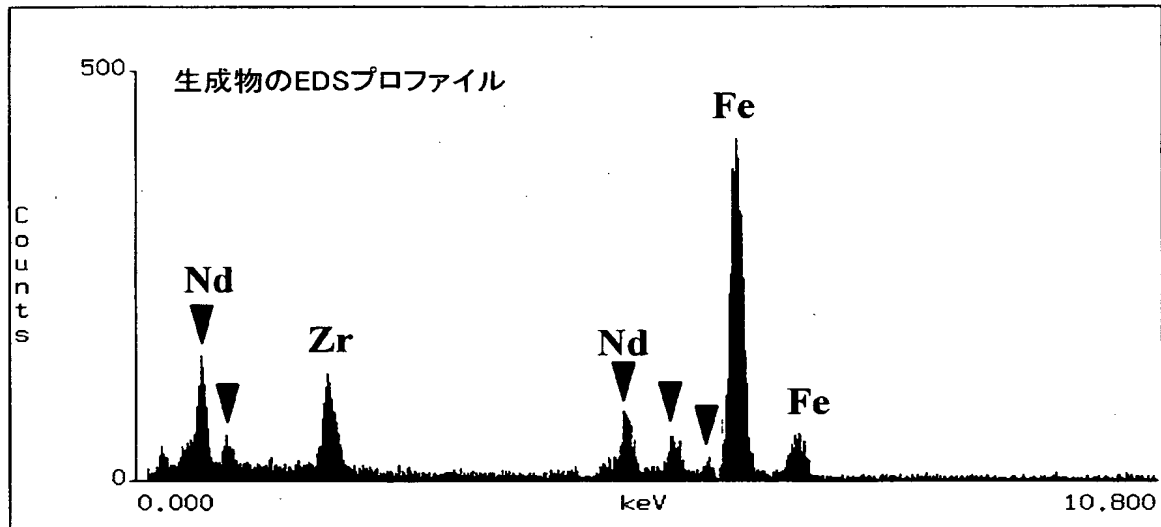
【図 4】



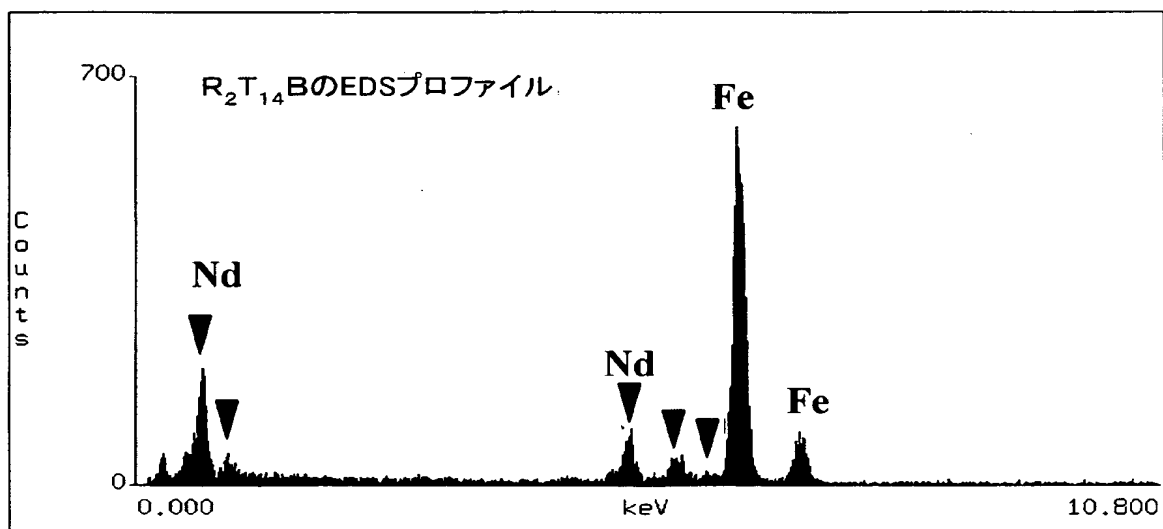


【図 5】

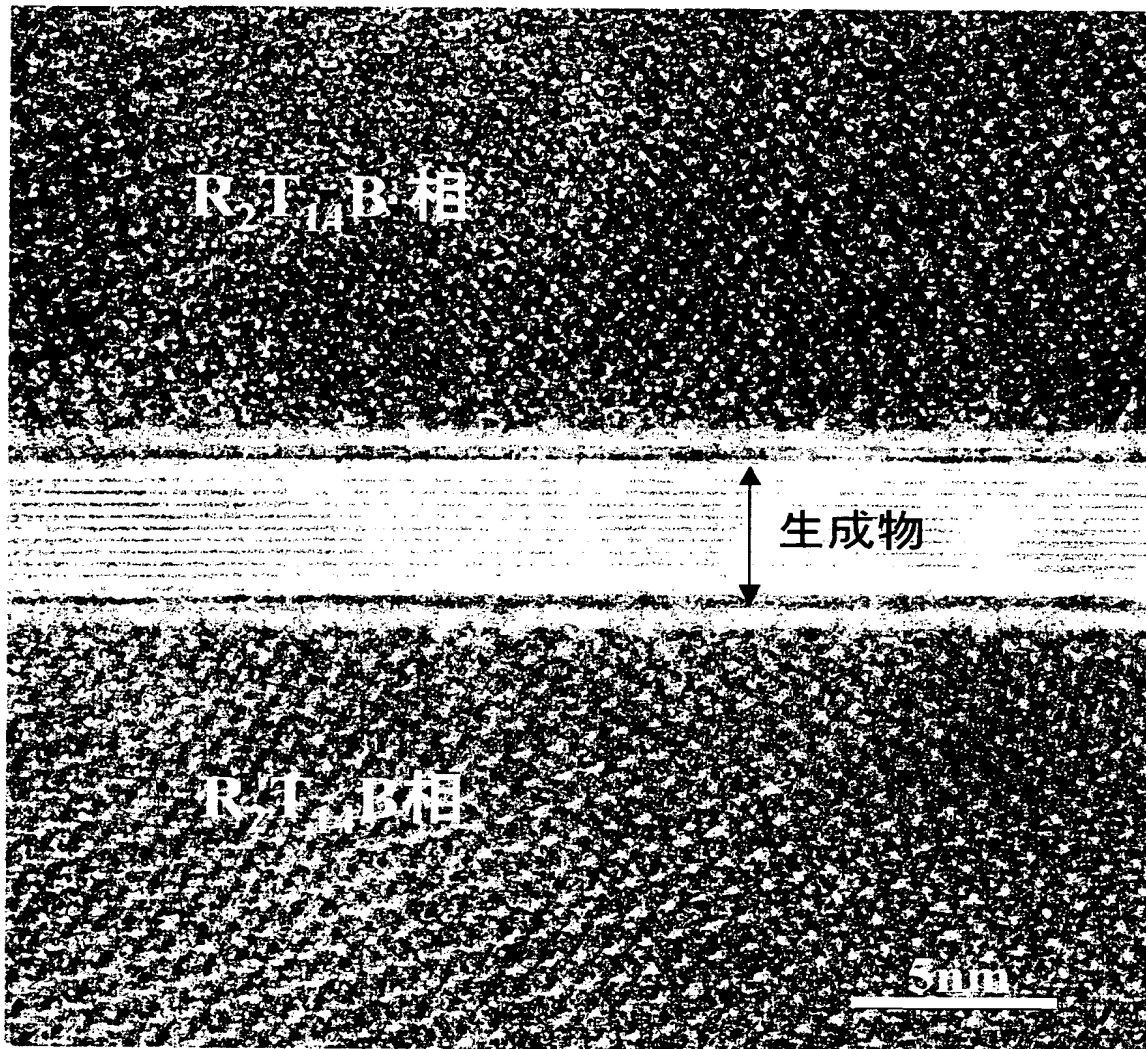
(a)



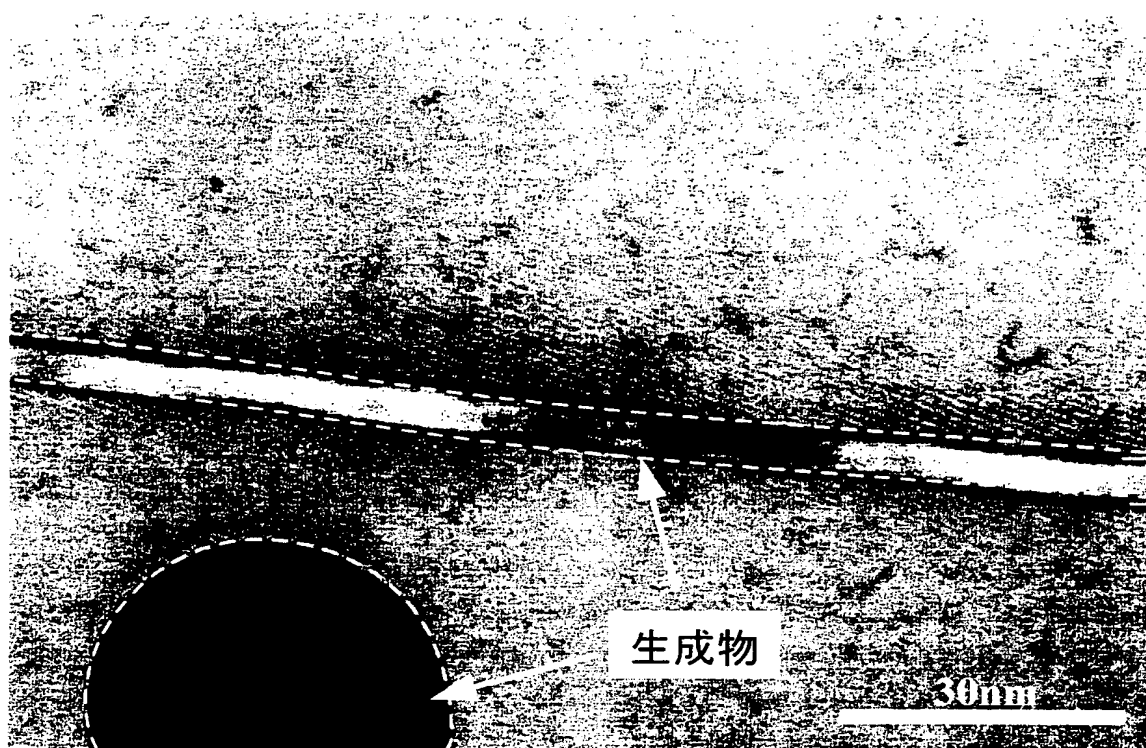
(b)



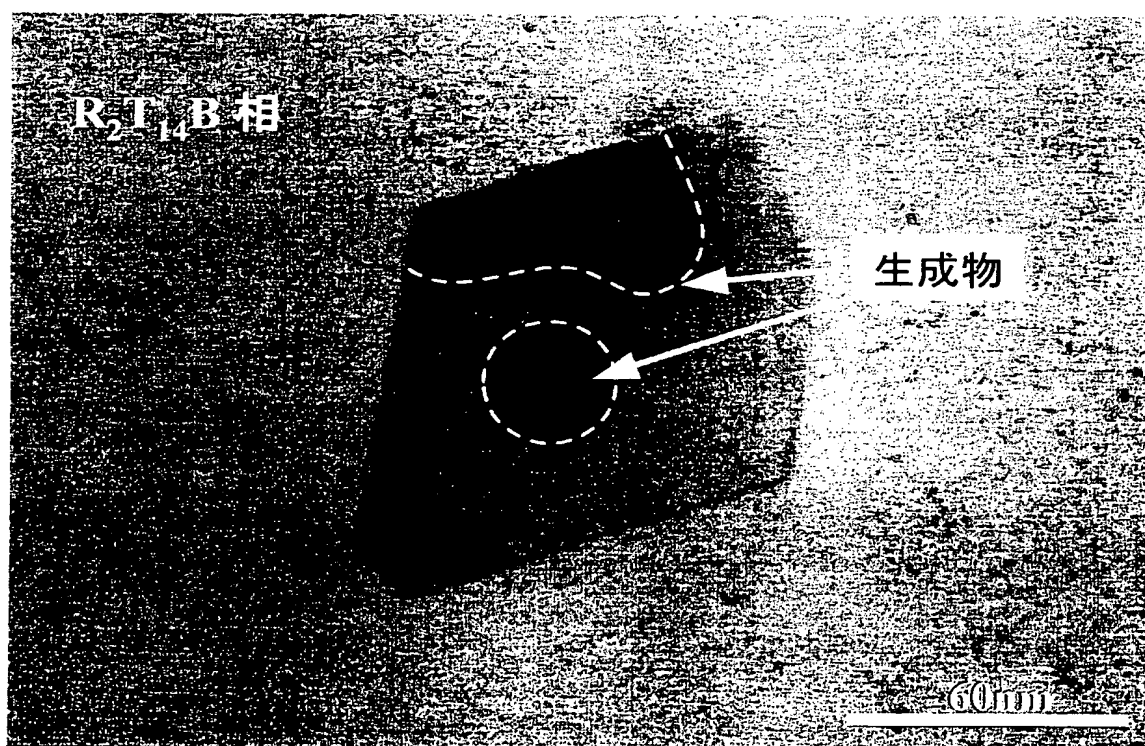
【図 6】



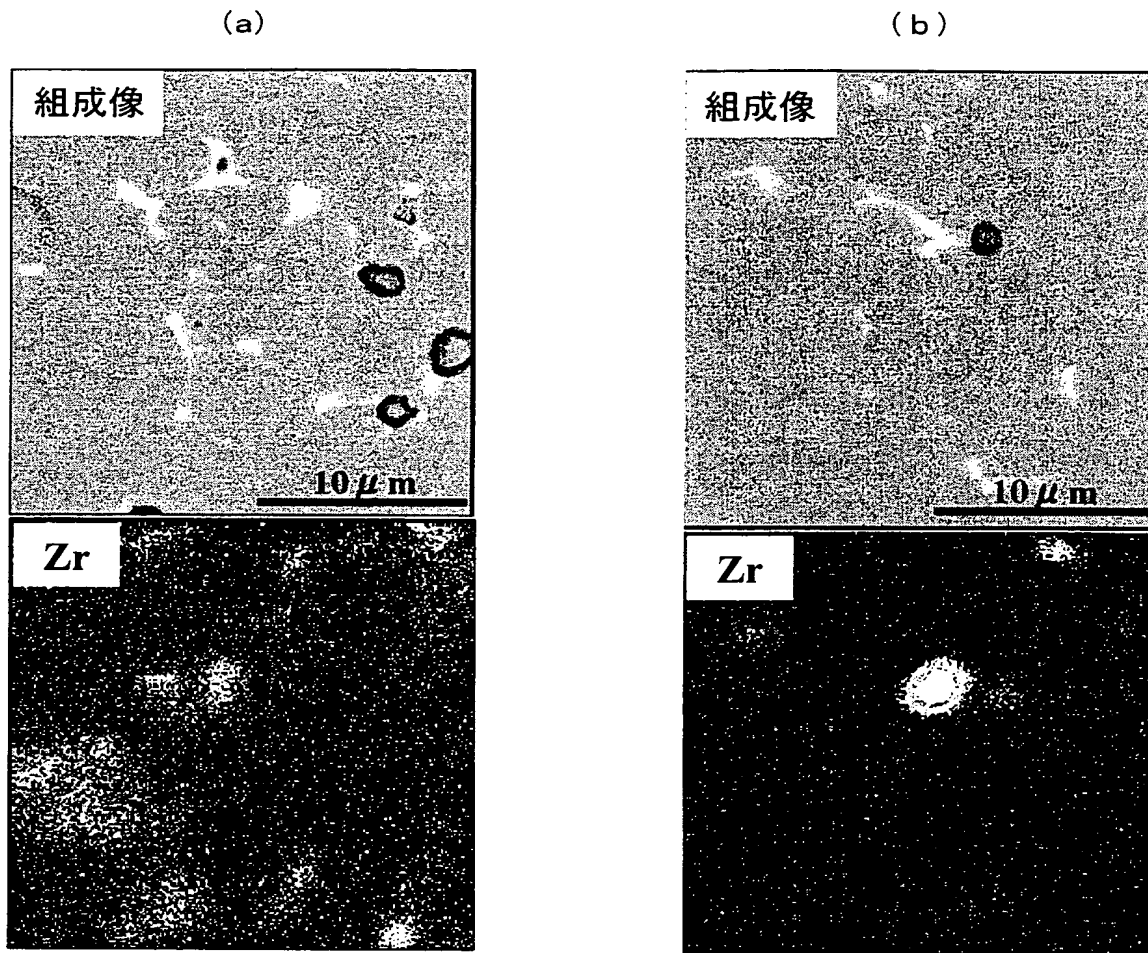
【図 7】



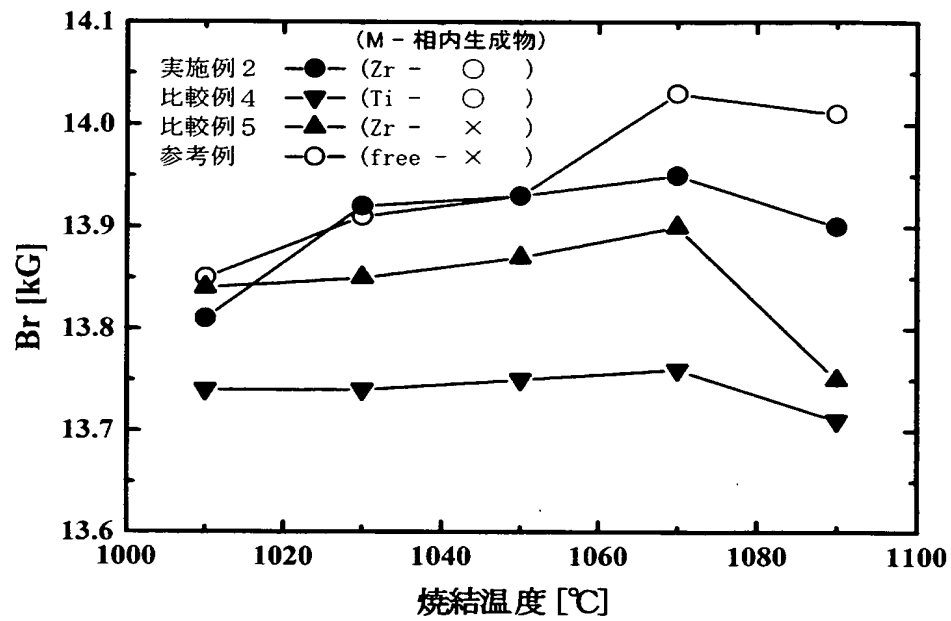
【図 8】



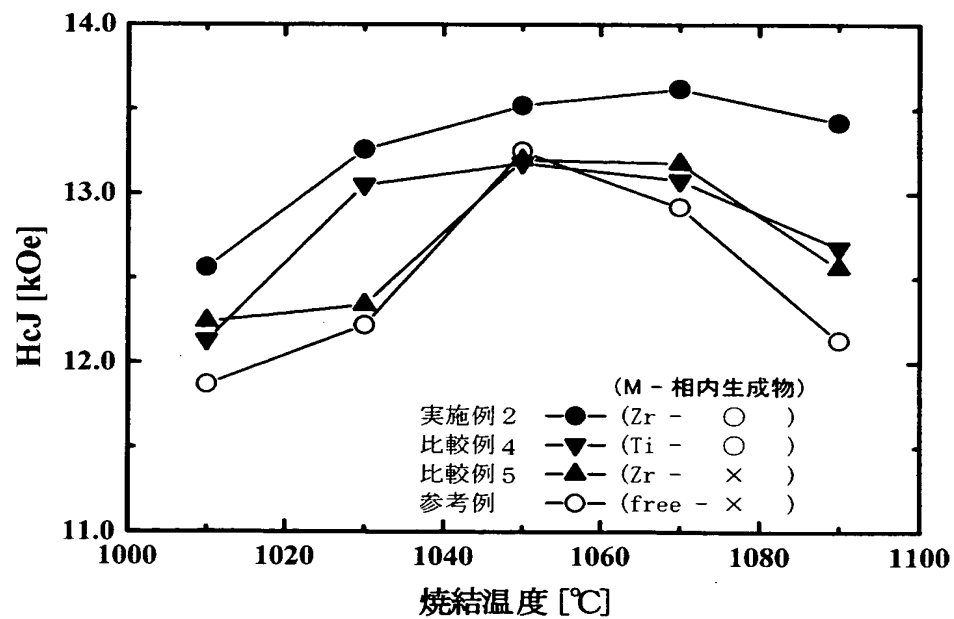
【図 9】



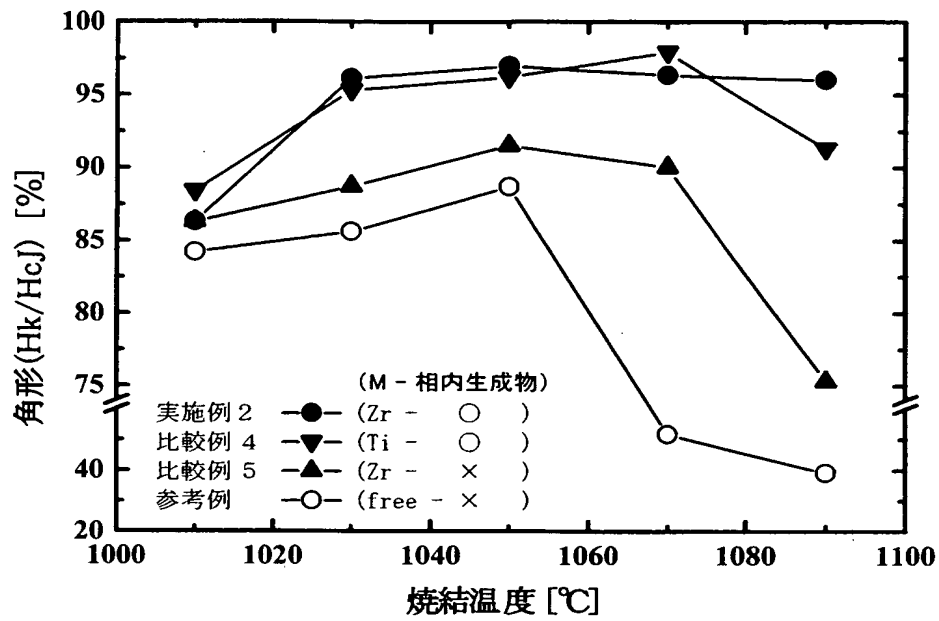
【図 10】



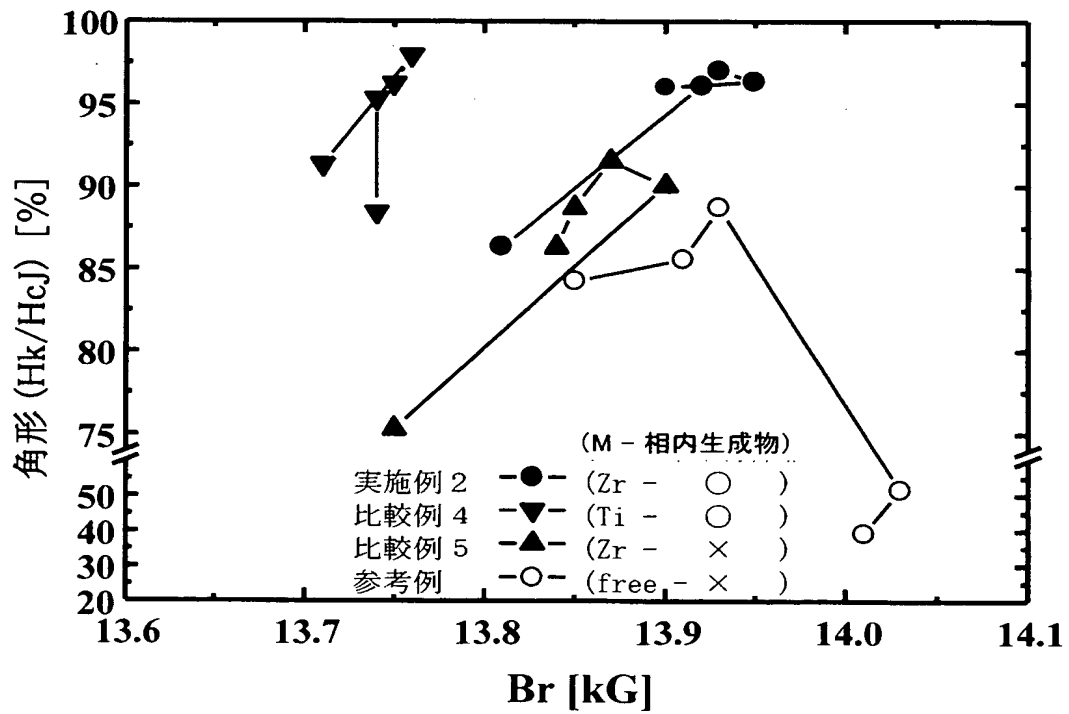
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅をさらに改善できる R - T - B 系永久磁石を提供する。

【解決手段】  $R_2T_{14}B$  相（ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上、T は Fe 又は Fe 及び Co を必須とする 1 種又は 2 種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相より R を多く含む粒界相とを含む焼結体からなり、 $R_2T_{14}B$  相内に Zr に富む生成物を存在させる。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社